

矽藻土水泥壓電材料壓電性質

Piezoelectric Properties of Cement Piezoelectric Composites with Diatomite

蔡仲豪¹ 潘煌鏗² 詹謹福³

1 高雄應用科技大學土木工程學系學生, ms0625508@gmail.com

2 高雄應用科技大學土木工程學系教授, pam@kuas.edu.tw

3 高雄應用科技大學土木工程學系學生, hru89072@gmail.com

摘要

本研究以 0-3 型水泥壓電複合材料為標的物，由 50% 水泥與 50% PZT 壓電陶瓷組成，並添加體積含量 2%、4%、6% 的矽藻土取代部分水泥，以製造矽藻土水泥壓電覆合材料。對試體於極化前進行 23°C、80°C、120°C、140°C 的溫度處理，並以壓力 80MPa 製作直徑 15mm 試體，在溫度 90°C 水氣的養護環境下養護二十四小時，於極化溫度 150°C 以 1.5kV/mm 極化電場極化 40 分鐘。結果顯示，矽藻土水泥壓電材料的壓電應變常數 d_{33} 與介電常數 ϵ_r 會隨著極化後的齡期增加；在 4% 矽藻土含量時，極化前的介電損失 D 最低且有較大的電阻率。極化前介電損失越低的極化效果越好，經過 120°C 前溫度處理在極化後 50 天時含 4% 矽藻土的 $d_{33}=97.4$ pC/N。隨著矽藻土添加量增加，能提高 ϵ_r ，在 6% 矽藻土且經過 140°C 後處理溫度的 $\epsilon_r=475$ 。雖然添加矽藻土能夠提高 d_{33} 和 ϵ_r ，但是 g_{33} 會降低。

關鍵字：矽藻土，水泥，壓電應變常數，介電損失

Abstract

Cement piezoelectric composites consist of cement as the matrix and lead zirconate titanate ceramic as the inclusion, with 50% volume fraction each. Part of cement matrix replaced by diatomite with 2%, 4% and 6% to form diatomite/cement piezoelectric composites. Specimens were manufactured by 80MPa compression to form a disk-like shape having 15mm in diameter, and then cured at 90°C and 100% relative humidity for 24 hours. Specimens were treated 23°C, 80°C, 120°C, and 140°C individually prior to the polarization, and, after that, were polarized by 1.5kV/mm electric field for 40 min at 150°C oil bath to induce piezoelectric properties. Results show that piezoelectric strain constant d_{33} and dielectric constant ϵ_r of cement piezoelectric composites containing diatomite increase with material age, and 4% diatomite in composites always have the lower dielectric loss and the higher

resistivity. The composites having lower dielectric loss are easy to be polarized, and obtain $d_{33}=97.4$ pC/N for 4% diatomite and 120°C treatment at 50th material age. For relative dielectric constant, higher diatomite content in the composite can get higher ϵ_r , and with 6% diatomite and 120°C treatment the ϵ_r value is 475. Although higher diatomite content can get higher d_{33} and ϵ_r , piezoelectric voltage constant g_{33} reduces.

Keywords: diatomite, cement, piezoelectric strain constant, dielectric loss

一、前言

0-3 型水泥壓電複合材料(0-3 type cement-based piezoelectric composites)是以水泥為膠結材，壓電介質以三維空間形式均勻分布在水泥中，目前的壓電介質常選用鉛鈦酸鉛(PZT, lead zirconate titanate)壓電陶瓷。試體製作過程是將水泥與未經極化的 PZT 混合，混合方式是以乾粉壓製或以加水拌製成為水泥壓電複合材料。考慮水泥壓電複合材料製程的異變性，以乾拌混合再進行壓製最為常見[1-4]，壓製的製程容易塑造形狀，也較節省成本，在混凝土結構物的健康監測和診斷應用上有很大的前景[5]。

0-3 型水泥壓電複合材料的研究，除了感測器(sensors)的製作外，目前以提高壓電應變常數 d_{33} (piezoelectric strain constant)和介電常數 ϵ_r (relative dielectric constant)為主。影響水泥壓電複合材料壓電性質的因素，如壓電介質粒徑和含量[6-10]，Chaipanich [8]以微米尺度的 PZT 和水泥結合，提出 PZT 粒徑越大之 d_{33} 越高的結論，而 Li [7]也有類似的結論，並實驗得到粒徑越大的 PZT 卻會降低介電常數 ϵ_{33} (dielectric constant)。Li [10]嘗試以體積含量 35%~80%的奈米 PZT 作為壓電介質，得到 PZT 含量越多的水泥壓電複合材料有較高的 d_{33} 值。另外試體在極化電場內的極化時間也會影響壓電性質，適當的極化時間可以獲得較佳的壓電性質，但是極化時間過久時，反而不利 d_{33} [11]的發展，但是卻能提高機電耦合係數 K_t (electromechanical coupling coefficient)，極化時溫度也會影響壓電性質，以 20°C、90°C、130°C、160°C 極化得到提高極化溫度能夠適度地增加 K_t [12]。Huang [2]和 Dong [12]分別以 2.0 ~5.0kV/mm 和 1.0 ~6.5kV/mm 的電壓對相同 PZT 含量的水泥壓電複合材料進行極化，發現施加較高的極化電壓能夠增加 d_{33} 。Wang [14]比較蒸氣養護和熱水養護對 d_{33} 的影響，得到試體蒸氣養護 1 天再進行極化的 d_{33} 會小於採用熱水的 d_{33} ，但是養護時間 38 天的 d_{33} 則會大於熱水養護。

要提高水泥壓電複合材料的壓電性，除了上述的壓電介質含量、粒徑與製程[4,14]極化條件和養護方式外，特殊水泥或其他壓電介質，如 Cheng [15]使用鋁硫水泥(sulphoaluminate cement)與 PMN(lead magnesium niobate)壓電陶瓷，Hunpratub [16]使用 BZT-BCT 壓電陶瓷取代 PZT 來提高 d_{33} 和介電常數 ϵ_{33} 。另外 Pan [13]以三種卜作嵐材料-矽灰、爐石和飛灰分別取代水泥 20%的體積，添加在 50%的 PZT 水泥壓電複合材料內，觀察其性質。

為了提高水泥壓電複合材料的壓電性質因素，本試驗在 0-3 型 PZT 水泥壓電複合材料中添加矽藻土(diatomite)，含量以取代水泥體積的 2%、4%、6%，並對材料進行 23°C、80°C、120°C、140°C 的溫度處理，觀察水泥壓電複合材料的壓電性質。

二、實驗內容

2.1 材料

矽藻土水泥壓電複合材料的膠結基材是水泥和矽藻土，介質是 PZT 壓電陶瓷。水泥是 I 型的卜特蘭水泥，比重是 3.16，細度是 349m²/kg。矽藻土主要成分是 70% 以上的 SiO₂，矽藻為矽質化細胞壁的真核生物，遍布淡水海水岩石等地方，矽藻死亡後期細胞壁經石化，形成矽藻土，矽藻土通常呈現淺黃灰色，含有少量的 Fe₂O₃、CaO、MgO、Al₂O₃，具有密度低、多孔隙、高吸水性表面積大，不可壓縮性與化學性質穩定，比重是 2.0，細度是 20μm。本研究使用矽藻土的目的是填補水泥與 PZT 之間的空隙，增加試體的緻密性。

壓電壓電陶瓷 PZT 是 Ka 型的鋇鈦酸鉛燒結體，比重為 7.9，粒徑介於 #100~#200 號塞之間。壓電陶瓷物理性質見(表 1)。電極部分使用高溫導電銀膠，熱成環境為 150°C 持續 30 分鐘。

表 1 Ka 型 PZT 壓電陶瓷性質

性質	代號(單位)	Ka型PZT
壓電應變常數	d ₃₃ (pC/N)	470
壓電電壓常數	g ₃₃ (mV-m/N)	24
機電耦合常數	K _t	0.72
相對介電常數	ε _r	2100
介電損失	D (%)	1.5
密度	ρ (g/cm ³)	7.9

矽藻土水泥壓電複合材料的配比如表 2，以 PZT 壓電介質占整體的體積 50%，編號 PP 的為對照組，表示沒有添加矽藻土，含有矽藻土的水泥壓電複合材料以 DC 表示，取代量是水泥體積的 2%、4%、6%。

表 2 矽藻土/水泥壓電複合材料配比(kg/m³)

試體	矽藻土取代水泥(vol.%)	PZT含量	水泥含量	矽藻土含量
PP	0%	3950	1580	0
DC 2%	2%	3950	1548	20
DC 4%	4%	3950	1517	40
DC 6%	6%	3950	1485	60

2.2 試體製作與養護

製作試體時考慮材料的混合問題，將各組成材料放入球磨機內進行乾粉拌合，再使用 MTS 萬能試驗機施加 80MPa 壓應，將試體壓成直徑 15mm 的圓柱，當試體壓製完成後，在恆溫水槽內進行 90°C 高溫養護一天。

2.3 試體極化

試體養護一天後從恆溫水槽取出，進行拋光研磨至厚度 2mm，研磨後放在室內 23°C 氣乾。在試體表面均勻塗佈導電銀膠，以便完成試體的電極製作，並放入 150°C 烘箱內 30 分鐘使銀膠熟化附著於材料表面，同時在電極製作的前後階段，以 23°C、80°C、120°C、140°C 溫度持續 40 分鐘。極化設備有電壓增幅器及矽油槽，試體在極化環境 150°C 矽油槽內以電場 1.5KV/mm 極化 30 分鐘。

2.4 壓電性質量測與計算

試體完成後，將它分成 9 個量測基準點，利用壓電應變量測儀量測 9 個基準點的電壓應變常數 d_{33} ，並取平均值。使用阻抗分析儀量測電容 C 、介電損失 D 、最大和最小阻抗頻率 f_n 和 f_m 。壓電電壓常數 g_{33} 與相對介電常數 ϵ_r ，則利用下列公式計算：[15]

$$\epsilon_r = \frac{Ct}{A\epsilon_0} \quad (1)$$

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_r \times \epsilon_0} \quad (2)$$

其中 ϵ_0 是真空時的介電率等於 $8.854 \times 10^{-12} \text{F/m}$ ， C 是 1.0Hz 下的電容值， t 為試體厚度， A 為試體面積。

三、結果與討論

3.1 齡期影響

以未添加矽藻土的 PP 試體為例，持續觀測極化齡期至 90 天的壓電應變常數 d_{33} 。顯示在圖 1，其中 PP23-140 是 PP 試體在製作電極的前後階段分別以 23°C 和 140°C 溫度處理，其餘類推。圖 1 顯示試體有較高溫度處理的壓電應變係數 d_{33} 較佳，也觀察出 d_{33} 在 20 天時的 d_{33} 增加幅度較大，而 d_{33} 的成長在 20 天後會趨向穩定。

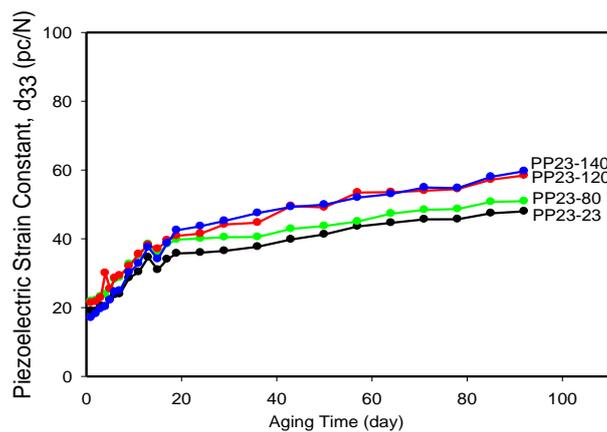


圖 1 PP 材料壓電應變係數與壓電齡期

3.2 介電損失

極化前 DC 材料的介電損失 D 如圖 2~圖 3，圖 2 是電極製作前的溫度是 23°C，而電極完成後(後溫度處理)進行 23°C、80°C、120°C、140°C 的溫度處理，很明顯發現，

極化前矽藻土取代水泥量 2%、6% 時會提高介電損失 D，但在取代量 4% 時介電損失 D 卻降低；且處理溫度越高的介電損失最低。在圖 3 為電極製作前(前溫度處理)先進行 23°C、80°C、120°C、140°C 溫度處理，且完成電極後溫度都是 23°C，所有的介電損失也是在 4% 矽藻土時最低；另外，前溫度處理影響介電損失較明顯。

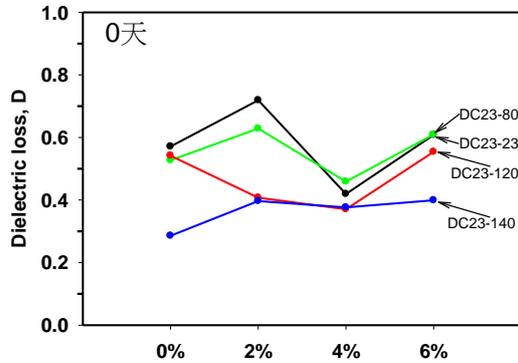


圖 2 後溫度處理的介電損失

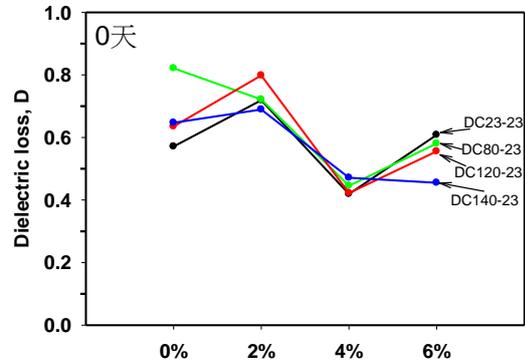


圖 3 前溫度處理的介電損失

3.3 電阻率

後溫度處理的電阻率 ρ 如圖 4，其中的代號例如 DC23-140-0 是前處理溫度 23°C 且後溫度處理 140°C 在極化前(0 天)的電阻率；DC23-120-50 是前處理溫度 23°C 且後溫度處理 120°C 在極化後 50 天的電阻率。圖 4 含 4% 矽藻土的電阻率最大，且電阻率隨著極化後的齡期增加而降低，例如 DC23-120-50 的電阻會低於 DC23-120-0；在相同配比下(如 4% 矽藻土)，溫度處理對極化後 50 天的電阻率差異並不大，推斷是極化後吸收大氣中水氣而使溫度處理對電阻率影響減低。圖 5 是前溫度處理的電阻率，趨勢與圖 4 類似。由圖 2~圖 5 看出，介電損失 D 值越高所對應 ρ 值越低。

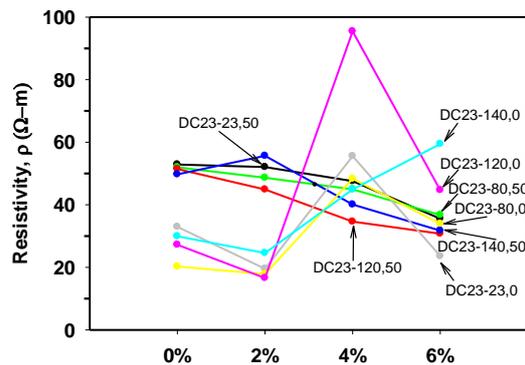


圖 4 後溫度處理的電阻率

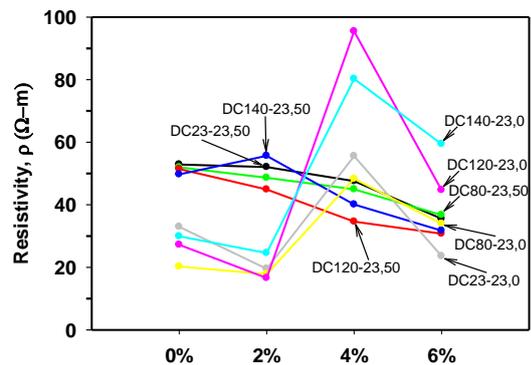


圖 5 前溫度處理的電阻率

3.4 壓電應變常數

檢視後處理溫度的矽藻土水泥壓電複合材料壓電應變係數 d_{33} ，圖 6 是極化後 50 天的 d_{33} 值，顯示後處理溫度越高的 d_{33} 值越大，在接近 120°C 的後處理溫度的性質較好，

且含 4% 矽藻土的 d_{33} 最佳，例如後處理溫度由 23°C、80°C、120°C、140°C 的 4% 矽藻土 d_{33} 值分別為 64.1pC/N、66.5pC/N、69.4pC/N、69.2pC/N；這個結果也顯示與圖 2 的介電損失 D 越小的 d_{33} 越好。

圖 7 是經過前溫度處理之極化後 50 天的 d_{33} ，除了 140°C 前溫度處理外，含 4% 矽藻土的水泥壓電複合材料有較佳的 d_{33} 。因在製作電極前已先進行溫度處理，若溫度大於 100°C 以上時，試體中的水分會蒸發，而水分減少使介電損失 D 值減小進而使極化過程更順利，故前溫度處理對 d_{33} 的影響較大，導致 140°C 前溫度處理的 d_{33} 值隨著矽藻土含量增加而提高。然而，含 4% 矽藻土在 120°C 前溫度處理的 $d_{33}=97.4$ pC/N，比含 6% 矽藻土在 140°C 前溫度處理的 $d_{33}=92.0$ pC/N 還要高，因此 d_{33} 在 4% 矽藻土且 120°C 前溫度處理條件下最佳。

3.5 介電常數

圖 8 是經過後處理溫度在極化後 50 天的相對介電常數 ϵ_r ， ϵ_r 值會隨著後處理溫度增加而提高，且隨著矽藻土添加量增加有較高的相對介電常數，在 6% 矽藻土且經過 140°C 後處理溫度時有最大的 $\epsilon_r=475$ 。圖 9 是前處理溫度在極化後 50 天的相對介電常數 ϵ_r ，在 4% 矽藻土且經過 120°C 前處理溫度有最大值 $\epsilon_r=431$ 。因此，提高矽藻土含量有助於提高水泥壓電複合材料的相對介電常數，且有較高溫度處理的試體容易會使水分蒸散，極化時的電流不容易損失，極化更容易可以獲得較佳的壓電性質。

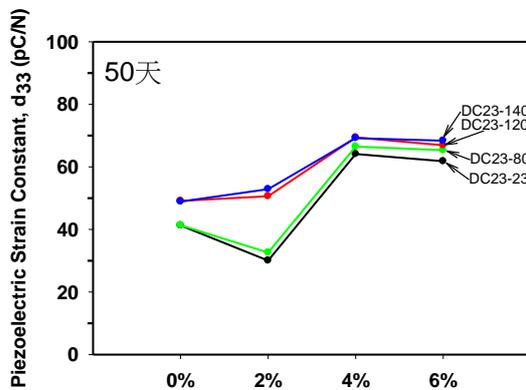


圖 6 後溫度處理的壓電應變常數

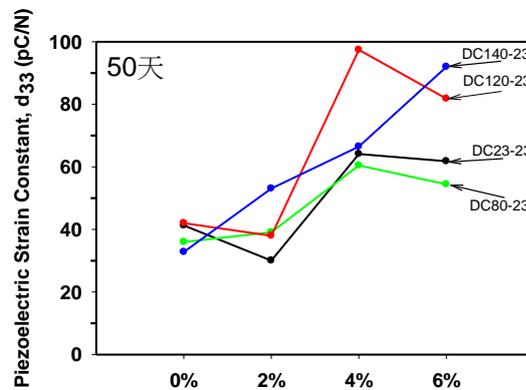


圖 7 前溫度處理的壓電應變常數

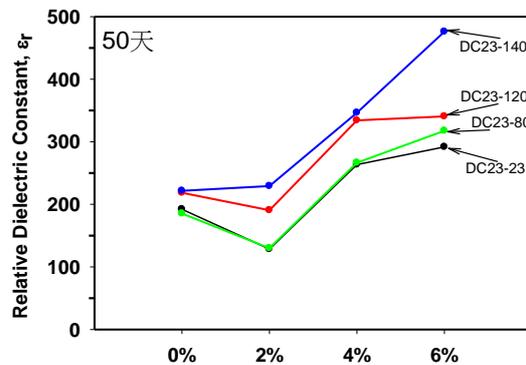


圖 8 後溫度處理的介電常數

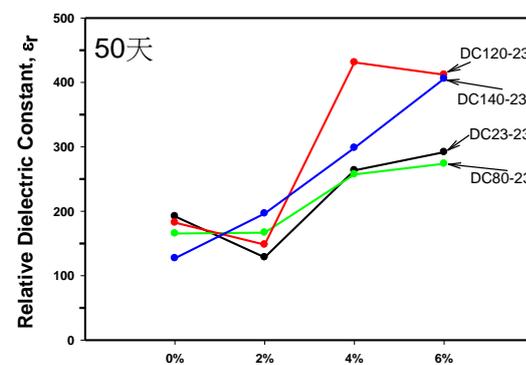


圖 9 後溫度處理的介電常數

3.6 矽藻土影響

水泥壓電複合材料添加矽藻土時，介電損失與矽藻土含量關係的增減並沒有規律，但在 4% 含量時有較低的介電損失。電阻率 ρ 的趨勢與介電損失 D 剛好相反，且可以看出溫度處理 100°C 以下的試體內的水分不容易蒸發，所以電阻率 ρ 較低；但是試體在極化後會吸收部分大氣中水氣，所以電阻率的差異不大且會趨向穩定。矽藻土取代水泥 2% 時 d_{33} 性質有些許下降，但是取代量到 4% 時 d_{33} 性質都為最大值；提高矽藻土含量能夠提高水泥壓電複合材料的相對介電常數。

為方便說明，以表 3 是 DC120-120 材料在極化後 50 天的壓電性質為例，增加矽藻土會提高電容，在 4% 含量時電容最大，達 330pF；在 4% 矽藻土有較大值的 $d_{33}=95.3\text{pC/N}$ ，相對介電常數 $\epsilon_r=421$ 。然而，壓電電壓常數 g_{33} 的值卻會隨著矽藻土含量增加而降低。

表 3 120-120 矽藻土水泥壓電複合材料壓電性質(第 50 天)

性質	0%	2%	4%	6%
C (pF)	178	190	330	315
d_{33} (pC/N)	56.9	58.8	95.3	82.8
ϵ_r	227.7	243.4	421.7	402.2
g_{33} (mV-m/N)	28.0	27.3	26.2	23.5
D	0.62	0.55	0.79	0.70

四、結論

以 50% 固定含量 PZT 和水泥、矽藻土經由壓製的 0-3 型水泥複合壓電材料，在 90°C 環境養護一天，施加 1.5kV/mm 電場進行極化並持續 40 分鐘，結果如下：

1. d_{33} 和 ϵ_{33} 隨著齡期的增加，在前 20 天的性質增加快速，在 25 天後 d_{33} 呈趨緩增加，而 ϵ_r 則趨於穩定值。
2. 在 100°C 的溫度處理下，因為水分的蒸發使的電阻率 ρ 升高，介電損失 D 降低。使極化難易度降低，進而增加壓電性質。
3. 極化前的介電損失 D 在 4% 矽藻土含量時最低，此時的電阻率較大，且前溫度處理影響對介電損失較明顯。
4. 極化前介電損失越低的極化效果越好，能夠獲得較高的壓電應變常數 d_{33} ；除 140°C 前處理溫度外，所有的 d_{33} 在 120°C 溫度處理與 4% 矽藻土含量條件下最佳，例如 4% 矽藻土含量在 120°C 前溫度處理的 d_{33} 在極化後 50 天時達到 97.4 pC/N。
5. 一般而言， ϵ_r 值隨著後處理溫度增加而提高，且隨著矽藻土添加量增加具有較高的相對介電常數；在 6% 矽藻土且經過 140°C 後處理溫度時有最大的 $\epsilon_r=475$ 。
6. 水泥壓電複合材料添加矽藻土能夠提高 d_{33} 和 ϵ_r ，但是卻會降低 g_{33} 。

參考文獻

- [1] Li, Z., Zhang, D., and Wu, K., "Cement-Based Piezoelectric Smart Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 85, pp. 305-313 (2002).
- [2] Huang, S., Chang, J., Lu, L., Liu, F., Ye, Z., and Cheng, X., "Preparation and Polarization of 0-3 Cement Based Piezoelectric Composites," *Materials Research Bulletin*, Vol. 41, pp. 291-297 (2006).
- [3] Huang, S., Ye, Z., Hu, Y., Chang, J., Lu, L., and Cheng, X., "Effect of Forming Pressures on Electric Properties of Piezoelectric Ceramic Sulphoaluminate Cement Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 67, pp. 135-139 (2007).
- [4] 潘煌鏗、陳彥年，「0-3 型 PZT 水泥基壓電複合材料製成與極化技術」，*中國土木水利工程學刊*，第 23 卷，第 1 期，第 1-10 頁(2011)。
- [5] Dong, B., and Li, Z., "Cement-based Piezoelectric Ceramic Smart Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 65, pp. 1363-1371 (2005).
- [6] Huang, S., Chang, J., Liu, F., Lu, L., Ye, Z., and Cheng, X., "Poling Process and Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate/Sulphoaluminate Cement Composites," *J. Materials Science*, Vol. 39, pp. 6975-6979 (2004).
- [7] Li, Z., Dong, B., and Zhang, D., "Influence of Polarization on Properties of 0-3 Cement-Based PZT Composites," *Cement Concrete Composites*, Vol. 27, pp. 27-32 (2005).
- [8] Chaipanich, A., "Dielectric and Piezoelectric Properties of PZT-Silica Fume Cement Composites," *Current Applied Physics*, Vol. 7, pp. 532-536 (2007).
- [9] Li, Z., Gong, H., "Effects of Particle Size on the Piezoelectric Properties of 0-3 PZT/Cement Composites," *AIP Conference Proceedings*, Vol. 973, pp. 538-543 (2008).
- [10] Li, Z., Gong, H., and Zhan, Y., "Fabrication and Piezoelectric of 0-3 Cement Based Composite with Nano-PZT Powder," *Current Applied Physics*, Vol. 9, pp. 588-591 (2009).
- [11] Chaipanich, A., and Jaitanong, N., "Effect of Poling Time on Piezoelectric Properties of 0-3 PZT-Portland Cement Composites," *Ferroelectric Letters*, Vol. 35, pp. 73-78 (2008).
- [12] Dong, B., and Li, Z., "The Study of Poling Behavior and Modeling of Cement-Based Piezoelectric Ceramic Composites," *Materials and Engineering*, Vol. A 456, pp. 317-322 (2007).
- [13] Wang, F., Wang, H., Song, Y., and Sun, H., "High Piezoelectricity 0-3 Cement-Based Piezoelectric Composites," *Materials Letters*, Vol. 76, pp. 208-210 (2010).
- [14] Chaipanich, A., Jaitanong, N., and Tunkasiri, T., "Fabrication and Property of PZT-Ordinary Proper Cement Composites," *Materials Letters*, Vol. 61, pp. 5206-5208 (2007).
- [15] Cheng, X., Huang, S., Chang, J., Xu, R., Lin, F., and Lu, L., "Piezoelectric and Dielectric Properties of Piezoelectric Ceramic-Sulphoaluminate Cement Composites," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 25, pp. 3223-3228 (2005).
- [16] Hunpratub, S., Yamwong, T., Srilomsak, S., Maensiri, S., and Chindaprasirt, P., "Effect

of Particle Size on the Dielectric and Piezoelectric Properties of 0-3BCTZO/Cement Composites,” *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 1209-1213 (2013).